



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 31 233 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
C 07 C 211/00
C 07 C 209/68
C 07 C 53/06
C 07 C 51/00
// B01J 23/46,21/04,
31/24,21/08

②① Aktenzeichen: P 44 31 233.4
②② Anmeldetag: 2. 9. 94
④③ Offenlegungstag: 16. 3. 95

DE 44 31 233 A 1

③⑩ Innere Priorität: ③② ③③ ③①
11.09.93 DE 43 30 862.7

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Lippert, Ferdinand, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Höhn, Arthur, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Hupfer,
Leopold, Dr., 67159 Friedelsheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Formiatsalzen tertiärer Amine

⑤⑦ Herstellung von Formiatsalzen tertiärer Amine durch Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Wasser sowie von Katalysatoren, indem man Heterogenkatalysatoren verwendet, die als aktive Komponente ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems tragen.

DE 44 31 233 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Formiatsalzen tertiärer Amine durch Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Wasser sowie von Katalysatoren.

Aus der JP-A 76/138 614 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure und deren Estern bekannt, indem Kohlendioxid und Wasserstoff mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Wasser oder einem Alkohol umgesetzt werden. Als Katalysatoren dienen im Reaktionsansatz lösliche Metallkomplexe der Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems.

Auch die EP-A 95 321 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Formiatsalzen tertiärer Amine aus Kohlendioxid und Wasserstoff, wobei lösliche Verbindungen von Metallen der Gruppen 8 bis 10 als Katalysatoren dienen.

Die genannten Verfahren haben den Nachteil, daß die Abtrennung der homogenen Katalysatoren von den Reaktionsgemischen technisch aufwendig ist. So beschreibt die EP-A 357 243 ein Verfahren, in dem die Bildung des Formiatsalzes in einem zweiphasigen Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird. Die Phasen werden nach der Reaktion getrennt, wobei in einer das Formiatsalz, in der anderen der Katalysator angereichert ist, und die dann getrennt aufgearbeitet werden können. Weiterhin ist aus der EP-A 329 337 bekannt, daß der Katalysator durch Komplexierung mit einer Carbonsäure oder Kohlenmonoxid vor der Aufarbeitung des Formiatsalzhaltigen Reaktionsgemisches desaktiviert werden muß, da er andernfalls die Zersetzung des Formiats fördert.

In den Druckschriften SU-A 1 001 993, SU-A 1 097 366 und SU-A 1 212 557 werden Heterogenkatalysatoren für die Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu Ameisensäure offenbart. Es handelt sich dabei um Selenide, Telluride oder Arsenide der Zusammensetzung ZnSe/CdSe , ZnTe/ZnSe und GaAs/ZaSe , deren katalytische Aktivität nicht bekannt ist und deren Herstellung äußerst aufwendig ist.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das die genannten Nachteile vermeidet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Formiaten tertiärer Amine aus Kohlendioxid, Wasserstoff und einem tertiären Amin in Gegenwart von Wasser sowie von Katalysatoren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Heterogenkatalysatoren verwendet, die als aktive Komponente ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems tragen.

Kohlendioxid und Wasserstoff werden erfindungsgemäß mit tertiären Aminen umgesetzt. Als Amine kommen dafür sowohl aliphatische und cycloaliphatische Reste tragende Mono- oder Polyamine wie auch aromatische Cyclen in Betracht.

Im einzelnen sind zu nennen:

- Trialkylamine, die bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatome pro Alkylgruppe tragen und deren Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Tri-pentylamin, Trihexylamin, Trioctylamin, Dimethylethylamin und Dimethylbutylamin;
- Polyamine mit 2 bis 5 Amingruppen wie Tetramethylethylen-diamin;
- Aromatische stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyridin und N-Methylimidazol;
- Aliphatische stickstoffhaltige Cyclen, bevorzugt mit 1 bis 3 Stickstoffatomen, wie N-Methylpiperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Besonders bevorzugt von diesen tertiären Aminen sind Trialkylamine.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von Wasser ausgeübt, wobei es sich als zweckmäßig erwiesen hat, daß pro Äquivalent Kohlendioxid mindestens ein Äquivalent Wasser vorhanden ist.

Als katalytisch aktive Komponenten dienen Metalle oder Verbindungen dieser Metalle der Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems, worunter die Metalle der Eisen-, Kobalt- und Nickelgruppe verstanden werden. Von diesen sind die Edelmetalle bevorzugt, ganz besonders Palladium, Rhodium und Ruthenium. Die katalytisch aktiven Komponenten umfassen die Metalle selbst, aber auch deren Verbindungen wie die Komplexe Bis(triphenylphosphin)rutheniumdichlorid und Tris(triphenylphosphin)rhodiumchlorid. Die genannten Metalle oder ihre Verbindungen werden in Form von Heterogenkatalysatoren eingesetzt. Als inerte Katalysatorträger können z. B. Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Gemische dieser Oxide oder Graphit dienen. Bevorzugt werden Ruthenium auf Aluminiumoxid und Palladium auf Graphit sowie die oben genannten Triphenylphosphinkomplexe von Rhodium und Ruthenium auf Siliziumdioxid. Die Menge an Metall beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-% des Heterogenkatalysators. Die Katalysatoren sind im Handel erhältlich oder z. B. durch Behandeln der Katalysatorträger mit Lösungen der aktiven Komponenten und anschließendes Trocknen nach an sich bekannten Methoden herstellbar.

Die Heterogenkatalysatoren können in Form von Splitt, als Tabletten oder als Strang eingesetzt werden. Der Katalysator muß in wirksamen Mengen vorliegen; in der Regel können 0,001 bis 10 mol CO_2 pro Stunde pro Gramm aktives Metall umgesetzt werden.

Die Reaktion zum Formiatsalz kann in der Gasphase, vorzugsweise aber in flüssiger Phase ausgeführt werden. Das Verfahren kann diskontinuierlich, bevorzugt aber kontinuierlich ausgeübt werden. Dazu werden Kohlendioxid, Wasserstoff, Wasser und tertiäres Amin über den Heterogenkatalysator geleitet. Die absoluten Drücke betragen in der Regel 40 bis 200 bar, bevorzugt 50 bis 150 bar, wobei ein hoher Partialdruck an Wasserstoff die Reaktion beschleunigt. Das molare Verhältnis von $\text{CO}_2:\text{H}_2$ kann 10 : 1 bis 0,1 : 1 betragen, bevorzugt wird 1 : 1 bis 1 : 3.

Auch das Molverhältnis von CO_2 :Amin kann in weiten Grenzen von 10 : 1 bis 0,1 : 1 variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Verhältnis von 0,5 : 1 bis 2 : 1. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeübt werden, wobei insbesondere $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkanole wie Methanol, Ethanol und iso-Propanol in Betracht kommen. Isopropanol ist besonders bevorzugt, da in Gegenwart dieses Alkohols die Bildung von

Ameisensäureestern als Nebenreaktion fast vollständig unterdrückt wird.

Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel 50 bis 200°C, bevorzugt 50 bis 150°C. Die Verweilzeit beträgt im allgemeinen 20 Minuten bis 10 Stunden.

Das erfindungsgemäß hergestellte Formiat eines tertiären Amins kann in an sich bekannter Weise in Ameisensäure überführt werden, beispielsweise durch Austausch des tertiären Amins gegen eine hochsiedende, schwächere Base, gefolgt von der thermischen Zersetzung des so gebildeten Formiates unter Freisetzung der Ameisensäure (s. EP-A 357 243).

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift

Der Heterogenkatalysator wurde in einen Rohrreaktor mit einem Volumen von 90 ml eingefüllt und auf eine Temperatur T erhitzt. Kontinuierlich wurden Wasserstoff, Kohlendioxid, Triethylamin und ein Gemisch aus Lösungsmittel und Wasser über den Katalysator geleitet. Es wurden jeweils 185 mmol CO₂ pro Stunde eingeleitet. Das anfallende Reaktionsgemisch wurde isoliert. Dieses Gemisch wurde analysiert, um den Umsatz, bezogen auf Amin, zu bestimmen.

Die genauen Versuchsparameter und die Ergebnisse sind nachstehender Tabelle zu entnehmen.

Tabelle

Beispiele	Kat.	T [°C]	Molverhältnisse Zulauf [mol]					VZW [h]	Umsatz bzgl. Amin %
			CO ₂	H ₂	Amin	H ₂ O	LöMi		
1	1	100	1	2,0	1	5,0	-	1,00	12 %
2	2	100	2	4,0	1	5,7	2,57 iPr	1,85	73 %
3	2	100	2	3,0	1	5,3	4,49 Me	1,84	62 %
4	2	125	2	4,0	1	5,7	2,58 iPr	1,86	10 %

Kat 1 $\hat{=}$ 5 Gew.-% Ru auf Al₂O₃, Stränge 1,8 mm, 58 g

Kat 2 $\hat{=}$ Bis(triphenylphosphin)rutheniumdichlorid auf SiO₂ (2,26 Gew.-% Ru), 1,3-2 mm Splitt, 36 g

iPr $\hat{=}$ iso-Propanol

Me $\hat{=}$ Methanol

LöMi $\hat{=}$ Lösungsmittel

VWZ $\hat{=}$ Verweilzeit

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formiatsalzen tertiärer Amine durch Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff mit einem tertiären Amin in Gegenwart von Wasser sowie von Katalysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Heterogenkatalysatoren verwendet, die als aktive Komponente ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls der Gruppen 8 bis 10 des Periodensystems tragen. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Rhodium, Ruthenium oder Verbindungen dieser Metalle als aktive Komponente vornimmt. 10

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -